

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07249551 A**

(43) Date of publication of application: 26.09.95

(51) Int. Cl

H01G 9/058

(21) Application number: **06067827**

(22) Date of filing: **11.03.94**

(71) Applicant: **ISUZU MOTORS LTD**

(72) Inventor: **TSUCHIYA YOSHINOBU
KITO SEIICHIRO
IIDA KEIICHI**

**(54) METHOD OF MANUFACTURING ELECTRODE
FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR**

(57) Abstract:

PURPOSE: To make fine pores by discharging gas using a high molecular material heated in a non-oxidizing atmosphere in order to manufacture porous carbon suitable for the electrode material of an electric double layer capacitor.

CONSTITUTION: The PVD resin of a polymeric material is heated in nitrogen gas of a non-oxidizing atmosphere at 800°C-1000°C to discharge the produced gas. Thus plural fine pores are produced by atomic and molecular defects developed by the discharge. The resin is used as the electrode material of an electric double layer capacitor.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-249551

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058		9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-67827

(22) 出願日 平成6年(1994)3月11日

(71) 出願人 000000170
いすゞ自動車株式会社
東京都品川区南大井6丁目26番1号

(72) 発明者 土屋 善信
東京都品川区南大井6丁目26番1号 い
すゞ自動車株式会社藤沢工場内

(72) 発明者 木藤 誠一路
東京都品川区南大井6丁目26番1号 い
すゞ自動車株式会社藤沢工場内

(72) 発明者 飯田 桂一
東京都品川区南大井6丁目26番1号 い
すゞ自動車株式会社藤沢工場内

(74) 代理人 弁理士 辻 実

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用電極の製法

(57) 【要約】

【目的】 電気二重層コンデンサの電極材に最適な細孔を多数備えた多孔質炭素の製造に際し、高分子材料を非酸化雰囲気中にて加熱することにより、ガスを放出させて細孔を生成させる。

【構成】 高分子材料のPVDC樹脂を非酸化雰囲気として窒素ガス中にて800～1000℃に加熱し、発生するガスを放出させて該放出により原子および分子欠陥による多数の微細な細孔を生成させ、電気二重層コンデンサの電極材料として使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電気二重層コンデンサの分極性電極として多数の細孔を有する多孔質炭素を用いる電気二重層コンデンサ用電極の製法において、前記の細孔に高分子材料からなる原料を非酸化雰囲気中にて加熱し、該加熱により生ずる原子および分子欠陥による細孔を使用したことを特徴とする電気二重層コンデンサ用電極の製法。

【請求項2】前記の高分子材料にポリ塩化ビニリデン樹脂を用いたことを特徴とする請求項1記載の電気二重層コンデンサ用電極の製法。

【請求項3】前記の原料の加熱温度は800℃乃至1000℃であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の電気二重層コンデンサ用電極の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電気二重層コンデンサ用電極の製法に関し、特に大静電容量を得るのに最適な電気二重層コンデンサ用電極の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電気二重層に基づく電荷の蓄積、すなわち電気二重層原理を用いた電気二重層コンデンサが開発されて製品化されており、該コンデンサは大静電容量が得られるため、小型のものは電子機器の半導体メモリー用のバックアップ電源から、大型のものは車載の鉛バッテリーの用途の一部にまで使用されている。

【0003】この種の電気二重層コンデンサ用の電極材として、微細な細孔を有する活性炭微粒子が使用されており、この活性炭微粒子については従来より種々の研究がなされている。

【0004】そして、例えば特開昭59-138327号公報、特開昭59-172230号公報、特開昭60-211821号公報、特開昭61-102023号公報、特開昭61-214417号公報、特開昭63-187614号公報、特開平1-165108号公報、特開平1-227417号公報などの公開公報にそれぞれ開示されており、これらはすべて活性炭を電極材としている。

【0005】ここで活性炭の製造について記すと、活性炭は高分子材料の炭化物または、石炭や石油コークス、椰子殻などの炭化物を原料に、その炭化物を賦活と呼ばれる工程を経て製造される。この賦活工程は、通常約900℃で酸化性ガスに上記の炭化物をさらすことが行われ、酸化性ガスは水蒸気、二酸化炭素で、これらの気体と炭化物との反応と同時に、炭化物に吸着されている炭化水素が除去される。そして、賦活には上述のガス賦活の他、賦活薬品を使用する薬品賦活があり、図11は両賦活法による活性炭の製造工程を示したものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】図11に示した活性炭の製造工程では、いずれの方法でも工程が複雑で、その

工業生産設備が膨大なものとなるため、コストが高むという問題がある。

【0007】また、電気二重層コンデンサ用の電極としては均一な細孔径を有する材料を必要としているが、活性炭の細孔径分布は広い範囲の分布をしており、必ずしも電気二重層コンデンサ用の電極材料として最適であるとは云い難い。

【0008】本発明はこのような従来の活性炭についての問題を改善しようとするもので、その目的は電気二重層コンデンサの電極材に用いる多孔質炭素の原材料や製造方法を検討し、大静電容量を得るに適切な細孔を備えた電気二重層コンデンサ用電極を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するための手段として本発明は電気二重層コンデンサの分極性電極として多数の細孔を有する多孔質炭素を用いる電気二重層コンデンサ用電極の製法において、前記の細孔に高分子材料からなる原料を非酸化雰囲気中にて加熱し、該加熱により生ずる原子および分子欠陥による細孔を使用した電気二重層コンデンサ用電極を提供し、その高分子材料にポリ塩化ビニリデン樹脂(PVDC)を用い、さらに原料の加熱温度を800℃乃至1000℃とした電気二重層コンデンサ用電極の製法を提供する。

【0010】上記の課題を解決するための手段をさらに説明すると、まず電気二重層コンデンサの静電容量を支配する電極の特性、要因について研究を進めた結果、対象とする電解液により、正確にはイオン径によって最適な細孔構造が存在し、これは従来の吸着法では測定不可能なことが分かった。そして一般に電気二重層コンデンサに使用される炭素電極の細孔形状は円形ではなく、スリット状または楕円形であることが分かった。

【0011】また、その最適な細孔構造は水溶液系電解液では6～12の範囲のスリット幅およびスリット長を有する細孔が最も有効であることが分かった。

【0012】一方、原材料や製造方法を検討した結果、原材料にPVDC樹脂を用い、該樹脂の非酸化雰囲気中での加熱により、上記の細孔範囲のものを製造できることが分かった。

【0013】さらに、上記の非酸化雰囲気中における加熱時に発生するガスを分析した結果、水素、一酸化炭素、メタノールおよび塩化水素が主成分であり、これと、文献で明らかにされているPVDC樹脂の炭化メカニズムとから、生ずる細孔はPVDC樹脂の加熱時に放出される上記のガスの原子および分子欠陥による細孔であると考えられる。

【0014】なお、本発明において細孔構造を分析する手段については、従来の吸着による計測では不可能のため、新たな計測評価手段を使用した。具体的には透過型電子顕微鏡による画像解析であるが、この画像解析によ

り、上記の細孔構造の特定が可能となった。

【0015】

【作用】高分子材料の原料を非酸化雰囲気中で加熱し、発生するガスを放出させ、この放出により原子および分子欠陥による多数の細孔を生ぜしめ、電気二重層コンデンサの電極材として使用する。

【0016】

【実施例】つぎに本発明の実施例について図面を用いて詳細に説明する。図1は本発明にかかる電気二重層コンデンサ用電極として使用する多孔質炭素の実施例1、2および3の原料、製造方法と、比較例として電気二重層コンデンサ用に市販されている活性炭（クラレ製YP17）の原料、製造方法とを示した図表図であり、図2は上記の電極材料を従来のガス吸着法による比表面積、細孔容積の測定結果の図表図である。

【0017】また図3は上述の電極材料の製造に使用した装置の説明図で、この装置は特殊な装置ではなく、一般に炭素材を試験的に製造するのに使用されるものであり、この装置の石英炉芯管の中央部に上述の出発原料を置き、窒素ガスを毎分2リットル程度流しながら、昇温速度15℃/分にて加熱し、図1に示した温度に30分間保持したものである。

【0018】そして、電極体の製造については上述のそれぞれの電極材料を使用し、パルス衝撃電流により活性炭微粒子の相互間を焼結させる多孔質焼結体の製造方法（特開平3-78221号公報に詳述）を用いた。この方法は例えば各活性炭微粒子の粉体に50kgf/cm²～800kgf/cm²の範囲の圧力を印加するステップと、加圧された粉体の微粒子間にパルス状電圧を印加して各微粒子間に放電を生じさせ加圧した活性炭微粒子を700℃～1000℃の間に保持して微粒子を焼結するステップとを行うもので、この方法により厚さ1.0mm、直径20mmの活性炭成形体を製造した。

【0019】図4はこのような活性炭成形体を用いて作成した電気二重層コンデンサの構造を示す断面図で、上述の活性炭成形体を水溶液系の集電体として、例えば導電性高分子シート上に導電性接着剤によって貼着し、これをポリプロピレン繊維不織布のセパレータを介して対向させた。そして電解液として30重量%の硫酸を十分に含浸させた。

【0020】このようにして作成した電気二重層コンデンサに0.8Vで150mAの定電流充電を行った後、150mAにての定電流放電を実施し、放電時の端子電圧が0.25Vに至るまでの時間を計って静電容量を算出した。

【0021】これらの性能結果を図5に示すが、実施例1、2および3による静電容量は図2に示したように表面積や細孔容量が小さいにも拘らず、いずれも比較例より大容量が得られている。

【0022】ここで電極材料の細孔分析について説明す

ると、本実施例においては信州大学遠藤教授の開発された透過型電子顕微鏡（TEM）により撮影した画像を解析する方法を用いたものである。

【0023】この画像解析法は、まずTEMにより原画像を撮影するが、加速電圧400kVの電子顕微鏡を用い、これにより倍率20万倍の像を得、更に30倍に拡大して印画紙に焼付けたものを原画像とする。ついで原画像を高分解能のCCDカメラでコンピュータに読み込み細孔を分析するものである。

10 【0024】このような分析方法で得られた実施例1、2および3と、比較例との細孔分析データを順次に図6乃至図9に示すが、これらの図から明らかなように、実施例1、2および3はいずれも10以下に細孔のピークを有し、細孔分布の範囲は5～15であることが分かる。そして、比較例では20近傍に細孔のピークがあり、細孔分布の範囲は10～30であった。

20 【0025】ところで、多孔質炭素の細孔に関連のある細孔生成の原理の研究として、工業技術院公害資源研究所の結城氏、北川氏の研究報告書（公害資源研究所報告第23号 昭和57年3月）に、PVC樹脂の加熱時には200～600℃で塩化水素を放出し、さらに温度を上昇させるとタールを放出して炭素を生成することが述べられている。

【0026】このような研究を参考として、非酸化雰囲気中にてのPVC樹脂の加熱時に発生するガスの分析を行った。

【0027】図10は前記の実施例2の製造時のガス分析結果で、900℃付近にて発生するガスをガスクロマトグラフィーに注入して測定したものである。

30 【0028】同図における窒素は、非酸化雰囲気とするためのキャリアガスであるので除くと、PVC樹脂の非酸化雰囲気中で加熱時に発生するガスは、水素、一酸化炭素、メタノールが主成分であることが判明し、さらに、定量検定は行わなかったが200℃付近で多量の塩化水素ガスの発生を確認している。

40 【0029】以上の分析結果および観察結果から、本実施例の有する細孔は、主として水素、一酸化炭素、メタノールおよび塩化水素などの原子および分子が加熱により放出されて生じた原子および分子欠陥による細孔であると特定可能である。

50 【0030】このことは前述の細孔分析結果からも考察できるもので、本実施例1（800℃炭化）の細孔分布を示す図6では極めて10の近傍に細孔径のピークを有しているが、実施例2（900℃炭化）の細孔分布を示す図7では、7近傍に細孔径のピークを有している。これは実施例1では細孔の主体が塩化水素の放出により生成された比較的大きな径の細孔であるのに対し、実施例2では実施例1における細孔に、さらに水素原子および分子などの塩化水素より小さな分子が放出された小細孔が増加したものと考えられる。

【0031】以上、本発明を説明したが、本発明の主旨の範囲内で種々の変形や応用が可能であり、これらの変形や応用を本発明の主旨の範囲から排除するものではない。

【0032】

【発明の効果】 上述のように本発明によれば、分極性電極に用いる多孔質炭素の原料に高分子材料を用い、非酸化雰囲気中にての加熱により原子および分子欠陥による細孔を生じさせたので、非常に微細な細孔を有する多孔質炭素が得られ、従来の電極用の活性炭に比して高容量の電極材料を得ることが可能となった。

【0033】また本発明では、原料の製造方法に従来の活性炭の場合のような賦活工程を必要としないため、工程が簡単となって手数を要せず、低コストで済むという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる電気二重層コンデンサ用電極として使用する活性炭の実施例1、2および3の原料、製

造方法と、その比較例のデータとを示す図表図である。

【図2】 上述の実施例と比較例との表面積、細孔容積の結果を示す図表図である。

【図3】 電極材料製造装置の説明図である。

【図4】 電気二重層コンデンサの構造を示す断面図である。

【図5】 実施例と比較例によるコンデンサの性能データの図表図である。

【図6】 実施例1の細孔分析データを示す曲線図である。

【図7】 実施例2の細孔分析データを示す曲線図である。

【図8】 実施例3の細孔分析データを示す曲線図である。

【図9】 比較例の細孔分析データを示す曲線図である。

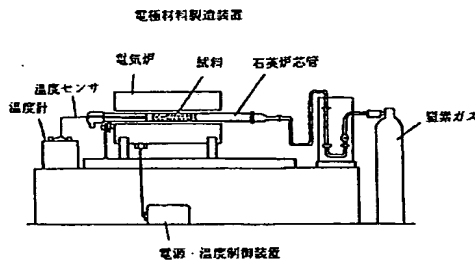
【図10】 実施例2の製造時のガス分析結果を示す曲線図である。

【図11】 活性炭の製造方法を示す工程図である。

【図1】

出発原料	炭化方法	加熱温度 (°C)
実施例1 PVDC樹脂	非酸化雰囲気 (窒素ガス) 中	800
実施例2 PVDC樹脂	非酸化雰囲気 (窒素ガス) 中	900
実施例3 PVDC樹脂	非酸化雰囲気 (窒素ガス) 中	1000
比較例 やしがら	水素気賦活	900

【図3】



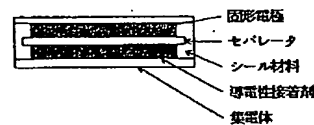
【図5】

キャパシタ性能		
	電極体積比容量 (F/cc)	電極重量比容量 (F/g)
実施例1	22.5	28.7
実施例2	34.0	37.0
実施例3	28.3	30.1
比較例	18.5	26.5

【図2】

窒素ガス吸着法による表面積分析結果		
	BET表面積 (m ² /g)	CI細孔容積 (cc/g)
実施例1	826	0.330
実施例2	852	0.328
実施例3	816	0.310
比較例1	1700	0.696

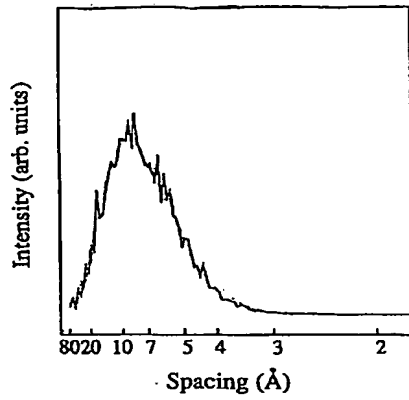
【図4】



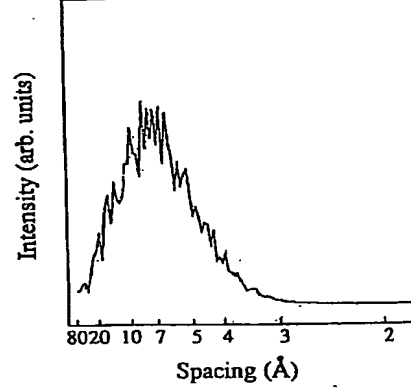
【図6】

【図7】

実施例1の画像解析による細孔分布



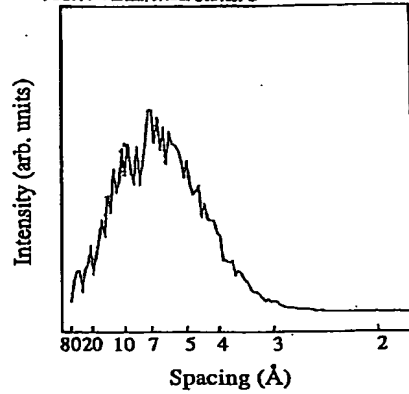
実施例2の画像解析による細孔分布



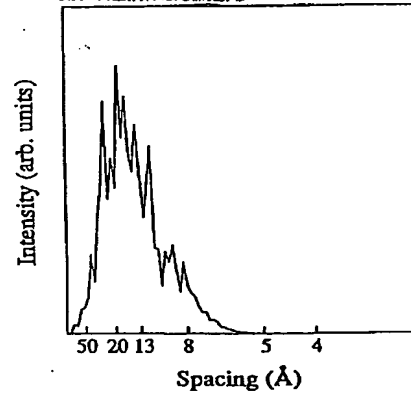
【図8】

【図9】

実施例3の画像解析による細孔分布

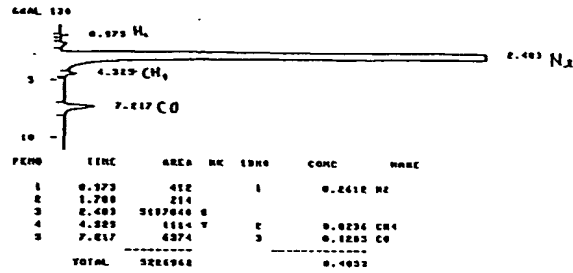
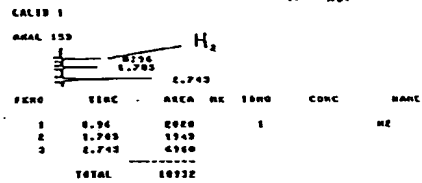
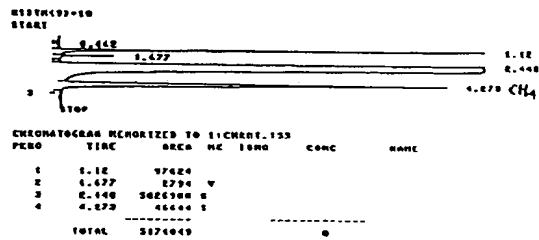


比較例の画像解析による細孔分布

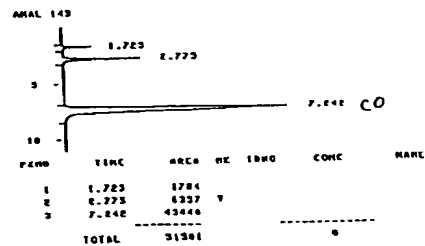


【図10】

実施例2を製造時のガス分析結果

標準試料 H₂ 2.066 % 1.00 ml標準試料 CH₄ 0.983 % 0.600 ml

標準試料 CO 0.821 % 0.60 ml



【図11】

